

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті
Химия және химиялық технология факультеті

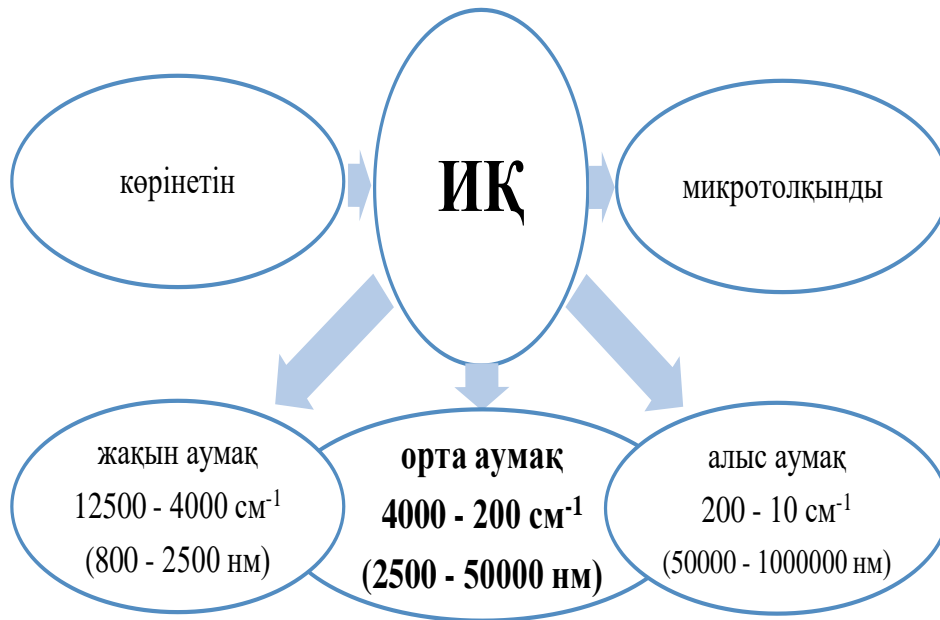
**Д5. ИҚ аумағындағы спектроскопия.
АБ тіркелуі, ИҚ спектрлердің жалпы
сипаттамасы.**

Дәріскер - Исмаилова А.Г.



ИҚ спектроскопия.

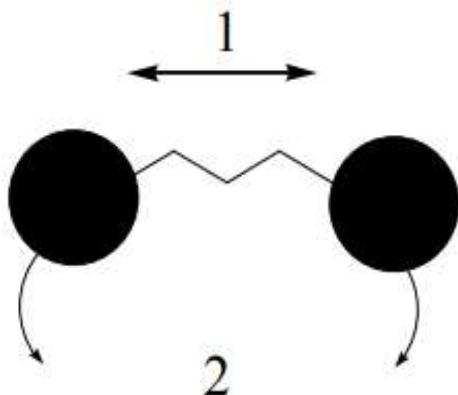
ИҚ спектроскопия молекуланың тербелмелі өзгерісі арқылы орындалады. Инфрақызыл толқын ұзындығы шамамен 0,8 мкм мен 10^3 мкм аралығындағы электромагниттік сәулеленуді білдіреді.



Талдау үшін қолдануға ең ыңғайлы ИҚ-диапазонның *орта аумағы* болып табылады.

Аналитикалық сигналдың пайда болуына әкелетін процестер

Әдісте молекула инфрақызыл сәулеленуді жұтса, онда ол бір тербеліс күйінен екіншісіне өтеді. Қалыпты температурада молекуладағы химиялық байланыстар қалыпты, бірақ молекуланың басқа молекулалармен әрекеттесуінің нәтижесінде олар тұрақты тербелістерге ұшырайды.



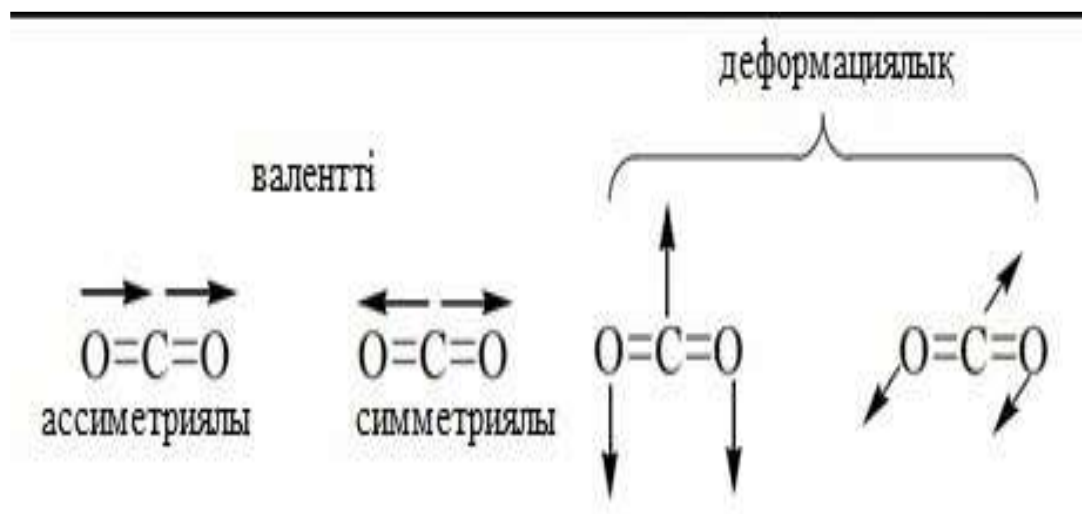
1-сурет. Валентті (1) және деформациялық (2) тербелістер

Бір байланыс арқылы қосылған екі атомнан тұратын молекуланы массасы жоқ серіппемен қосылған екі шардан тұратын жүйе ретінде елестетейік (1-сурет).

Мұндай жүйеде *тербелістердің* екі түрі болуы мүмкін: *валентті тербеліс* байланыс ұзындығы өзгеру арқылы орындалады және *деформациялық тербеліс* байланыс иілуімен жүреді.

n -атомдардан ($n > 2$) тұратын молекула теориялық тұрғыдан тербелістің $3n-6$ түріне (сызықты молекула - $3n-5$) ұшырауы мүмкін, оның ішінде $n-1$ валентті, $2n-5$ -те - деформациялық.

Мысалы, CO_2 молекуласында 2 валентті тербеліс және 2 деформациялық тербеліс түрі (бірақ олар эквивалентті) болады:



Байланыстың тербеліс жиілігі тәуелді:

- тербеліс түріне;
- байланыс түзуге қатысатын атомдардың массаларына;
- байланыс беріктігіне.

бірдей байланыстағы валентті тербелістің тербелу жиілігі деформациялық тербелістен жоғары болады.

Идеал жағдайда валентті тербеліс жиілігі мына теңдеумен сипатталады:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}, \quad \text{бұл жердегі } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

мұндағы K – байланыс беріктігін сипаттайтын тұрақты шама, μ – байланыс түзуге қатысатын атомдардың келтірілген массасы.

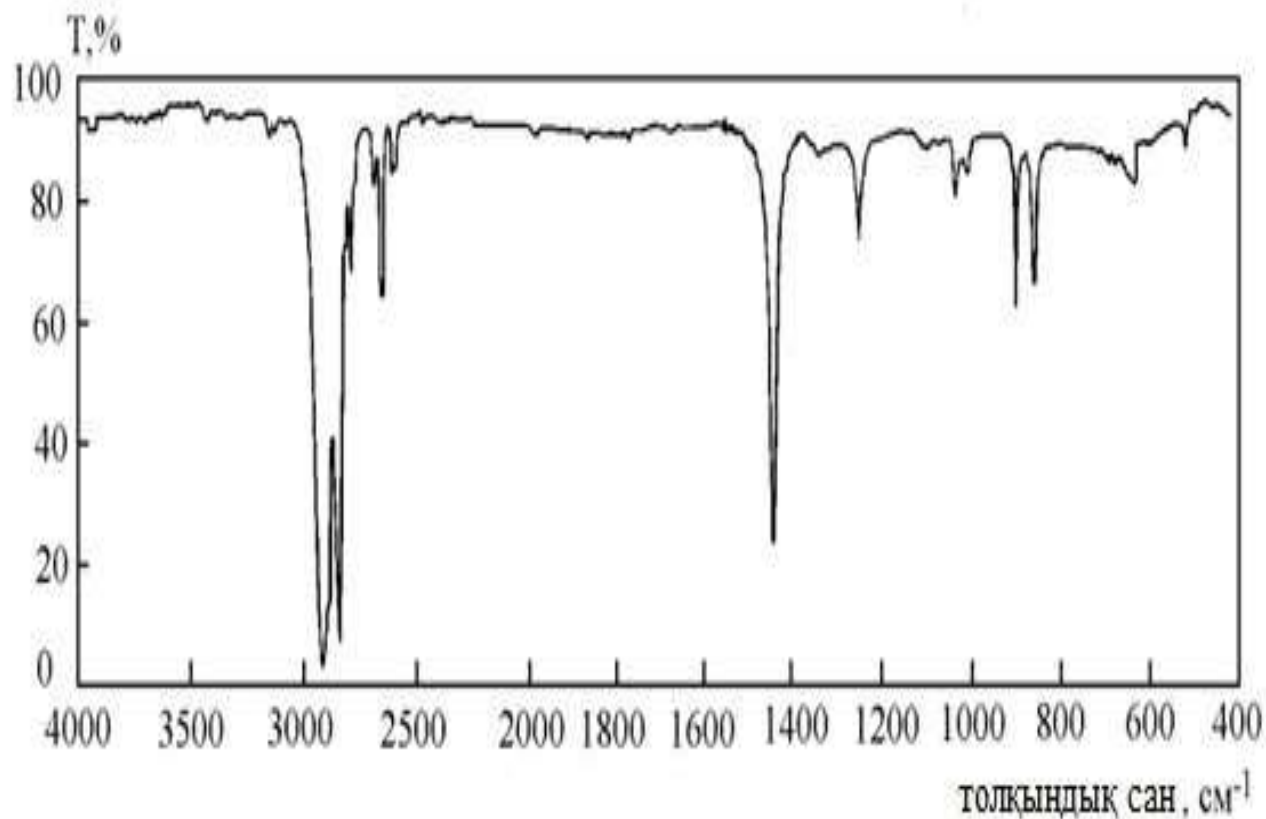
Сол себепті, *тербеліс жиілігі* күштің артуымен және келтірілген массаның азаюымен артады.

ИК сәулелену молекуланың дипольдік моментінің өзгеруіне әкелетін тербелістерге ғана әсер ете алады. Егер пайда болған дипольдің тербеліс жиілігі мен оған түсетін ИК сәулелену жақын болса, онда олардың арасындағы өзара әрекеттесу тербеліс амплитудасын күшейтуі мүмкін. Диполь тербелістерінің амплитудасын арттыруға қажетті энергия өтетін инфрақызыл сәулелену ағынынан квант түрінде жұтылады.

Молекуланың дипольдік моментінің өзгеруіне әкелетін және ИК спектрінде жұтылу жолағының пайда болуына әкелетін тербелістерді *ИК спектрінде белсенді* деп атайды. Тербеліс кезінде молекуланың дипольдік моменті өзгермесе, инфрақызыл сәулеленудің жұтылуы болмайды. Осы себепті O_2 немесе N_2 сияқты заттар ИК сәулеленуді сіңірмейді.

ИҚ спектрлерінің жалпы сипаттамасы

ИҚ жұтылу спектрі – электромагниттік сәулеленудің жұтылу дәрежесі (А немесе Т) мен толқындық сипаттамасына (әдетте толқын саны) тәуелділігі. Мысал ретінде 2-суретте циклогексанның ИҚ спектрі көрсетілген.



2-сурет. Циклогексанның ИҚ спектрі

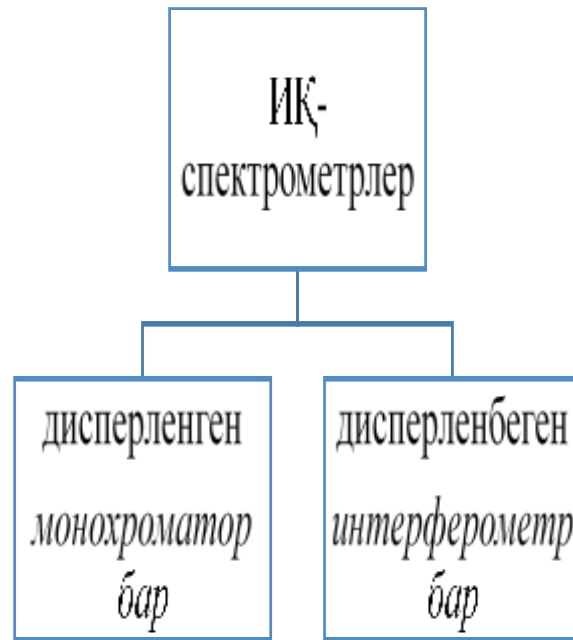
ИҚ спектрінің 4000-нан 1350 см^{-1} -ге дейінгі аралығы *функционалдық топтардың аумағы* деп аталады. Кез келген функционалдық топпен байланысты осы аймақта жұтылу жолақтарының болмауы молекулада осы топтың жоқтығына дәлел бола алады. Шартты түрде функционалдық топтардың аумағын берілген мәндер бойынша бөлуге болады:

- N-H және O-H валентті тербелістерінің аумағы (3650 -2500 см^{-1}).
- валентті тербеліс аумақтары: C-H (3300-2800 см^{-1}); $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ - 3300 см^{-1} ; C(аром)-H - 3100 см^{-1} ; C(алиф)-H - 3000 - 2800 см^{-1} .
- «мөлдірлік» аумағы (2700-1850 см^{-1}) - валентті тербелістері - $\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ және т.б.;
- қос байланыс аумағы (1950-1350 см^{-1}) – байланыстарының валентті тербелістері $\text{C}=\text{O}$ (1850-1650 см^{-1} -де күшті жұтылу), $\text{C}=\text{C}$ (шамамен 1650 см^{-1} -де әлсіз жұтылу) және т.б.

Циклогексанның ИҚ-спектріне қайта қарайық. Ең қарқынды екі жұтылу жолағы С-Н байланысының валентті тербелістеріне ($3100-2990\text{ см}^{-1}$) және осы байланыстардың деформациялық тербелістеріне (1450 см^{-1}) жатады. Ал С-С байланыстарының валентті ($1200 - 800\text{ см}^{-1}$) және деформациялық тербелістеріне (500 см^{-1} -ден аз) сәйкес келетін жұтылу жолақтары әлсіз, аз ақпарат береді. Тәуелділіктен көрініп тұрғандай, спектрде, мысалы, О-Н немесе N-H байланыстарының валентті тербелістеріне және С=О, С=C байланысына сәйкес келетін жұтылу жолақтары жоқ.

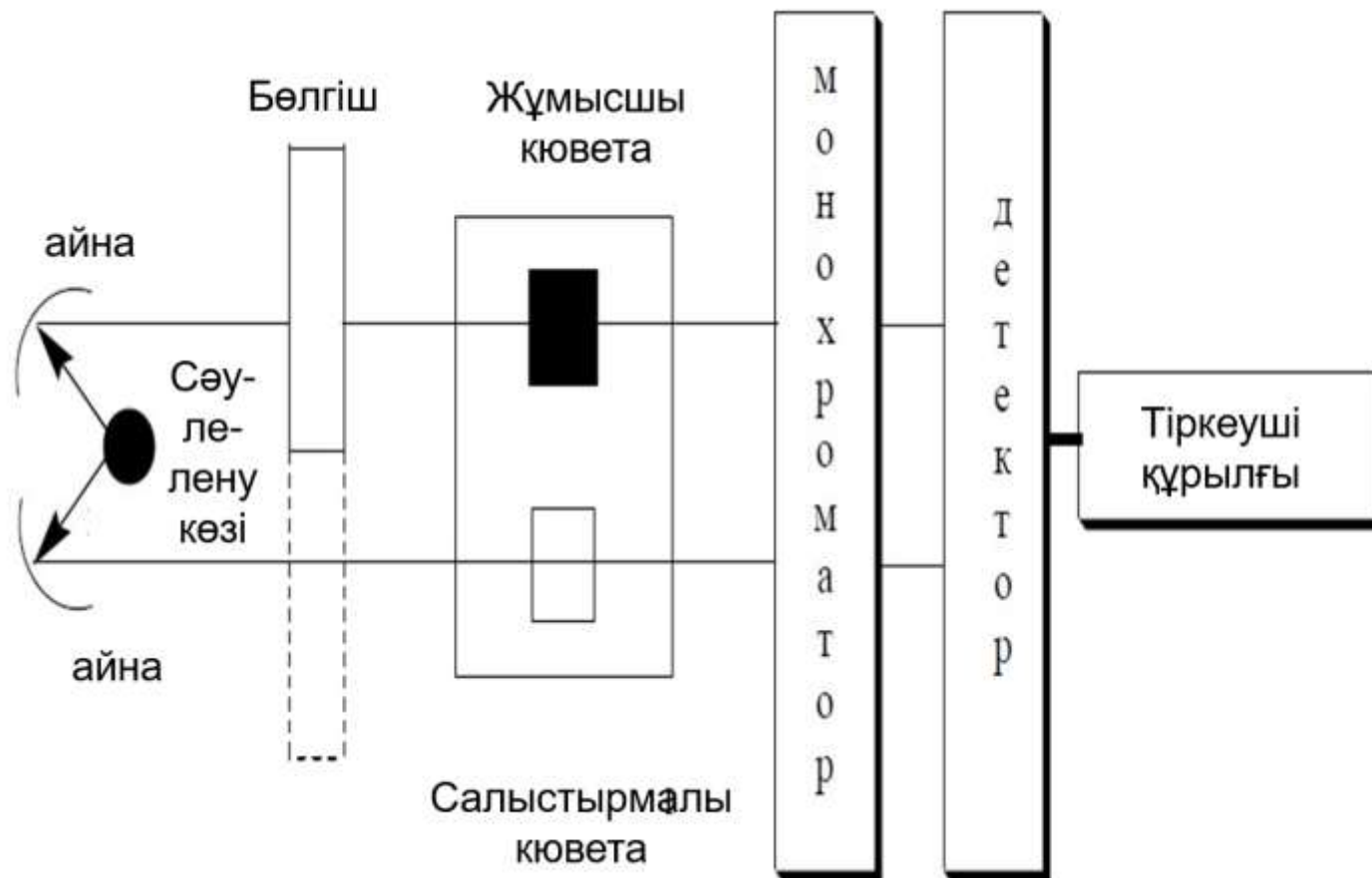
ИҚ спектрінің 1350 -ден 750 см^{-1} -ге дейінгі аумағы «**саусақ ізі**» (ағылш. fingerprint) деп аталады. Бұл аумақта жұтылу күрделі формаға ие болуы мүмкін, ал жеке жолақтарды белгілі бір тербеліске жатқызу өте қиын. Әрбір заттың (соның ішінде стереоизомерлер) «саусақ іздері» аумағындағы тербелістердің өзіндік жеке сипаты бар.

Аналитикалық сигналды өлшеу



Дисперленген құралдарға, мысалы, сканерлеуші ИҚ-спектрометрлер жатады. Ал дисперленбеген құралдарға Фурье түрлендіргіші бар ИҚ-спектрометрлері жатады.

Екі сәулелелі ИҚ - спектрометр



Құрамында монохроматор бар (дисперленген)
ИҚ-спектрометр сызбасы

Практикалық маңыздылығы

ИҚ-спектроскопия негізінен органикалық (сирек бейорганикалық) қосылыстардың, сонымен қатар дәрілік заттардың құрылымын анықтау және идентификациялау үшін қолданылады.

Сапалық талдау тұрғысынан ИК-спектрлер УК немесе көрінетін аймақтағы жұтылу спектрлеріне қарағанда әлдеқайда жақсы ақпарат береді. Функционалдық топтардың көпшілігінде (ОН-, NH₂ және т.б.) УК және көрінетін аумақта өзіндік жұтылу спектрлері жоқ. Керісінше, олардың ИҚ спектрлерінде өздерінің жұтылу жолақтары бар. Сонымен қатар, УК спектрінде жеке жұтылу жолақтары жиі бір-бірімен бірігіп кетеді (қабаттасады), бұл оларды интерпретациялауды қиындатады.

ИҚ спектроскопиясы арқылы заттарды анықтау және идентификациялаудың орындалу жолдары:

- • *сипаттамалық жұтылу жолақтары бойынша жеке функционалдық топтарды анықтау,*
- • *зерттелетін қосылыс пен стандартты үлгінің ИҚ спектрлерін салыстыру,*
- • *атлас немесе ИҚ спектрлерінің компьютерлік кітапханасы көмегімен белгісіз қосылыстарды анықтау.*

Сандық талдауда ИК-спектроскопия ультракүлгін және көрінетін аумақтағы спектроскопияға қарағанда әлдеқайда аз қолданылады. Себебі, талдау әдісінің сезімталдығы айтарлықтай төмен (ε мәндері әдетте $1-1 \cdot 10^3$) және қайталанымдылығы нашарырақ. Басқа абсорбциялық спектроскопиялық әдістердегі сияқты сандық талдау Бугер-Ламберт-Бер заңына негізделген. Заттың концентрациясы калибрлеу әдісімен анықталады.

Қазіргі кезде әр түрлі заттардың түрліше агрегаттық күйдегі тербелмелі спектрлері туралы үлкен тәжірибелік материал жинақталған. Бұлар жеке қосылыстар *ИК-спектрлерінің атласы* ретінде жарияланған. Мұнда көптеген органикалық, элементарорганикалық, бейорганикалық қосылыстардың, минералдардың, полимерлердің, т.б. спектрлері берілген.